5/9/2 DIALOG(R) File 351: Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv. 009894024 WPI Acc No: 1994-173940/ 199421 XRAM Acc No: C94-079661 Rubber compsn. for connector seal contact parts, etc. - prepd. by adding paraffinic process oil and vulcanising agent to rubber blend consisting of silicone rubber and e.g. polyacrylic rubber Patent Assignee: NIPPON ZEON KK (JAPG) Number of Countries: 001 Number of Patents: 001 Patent Family: Applicat No Kind Date Week Patent No Kind Date 19921006 199421 B 19940426 JP 92292003 Α JP 6116498 Priority Applications (No Type Date): JP 92292003 A 19921006 Patent Details: Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes 14 C08L-083/07 JP 6116498 Α Abstract (Basic): JP 6116498 A The rubber compsn. is prepd. by adding 1 to 40 pts.wt. of (C) paraffinic process oil and 0.1 to 5 pts.wt. of (D) vulcanising agent to 100 pts.wt. of rubber blend consisting of 98 to 2 (pref. 80 to 20) wt.% of (A) silicone rubber of formula RaSiO(4-a)/2 (1) (where R is (un) substd. hydrocarbon gp.; and a is between 0 and 4 in which vinyl gp. accounts for 0.02 to 15 mol% of substit. R and 2 to 98 (pref. 20 to 80) wt.% of (B) at least one rubber selected from acrylic rubber, ethylene-propylene copolymer rubber, ethylene-acrylate copolymer rubber, nitrile gp.-contg. highly satd. rubber and fluororubber. (A) has a polymerisation deg. of 400 to 10,000, pref. 1,000 to 8,000. (D) includes sulphur, sulphur cpd. and organic peroxide. Connector seal and contact parts are prepd. by thermoforming the rubber compsn. The compsn. may contain reinforcing filler and known compounding additives. ADVANTAGE - The rubber compsn. has good mouldability and forms vulcanised prod. which has excellent heat and oil resistance and high strength and does not cause staining of metal. It is useful for connector seal, contact parts, etc. Dwq.0/0 Title Terms: RUBBER; COMPOSITION; CONNECT; SEAL; CONTACT; PART; PREPARATION ; ADD; PARAFFINIC; PROCESS; OIL; VULCANISATION; AGENT; RUBBER; BLEND; CONSIST; SILICONE; RUBBER; POLYACRYLIC; RUBBER Derwent Class: A18; A26 International Patent Class (Main): C08L-083/07 International Patent Class (Additional): C08K-005/01; C08L-009/02; C08L-023/08; C08L-023/16; C08L-027/12; C08L-033/06 File Segment: CPI Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00B; A07-A04F; A08-C01; A08-P08; A11-C02A; A12-H08 Polymer Indexing (PS): <01> *001* 017; D01 D11 D10 D12 D51-R F86; P1445-R F81; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; H0124-R *002* 017; ND04; K9745-R; Q9999 Q9018; N9999 N6111 N6097; K9892; K9449; B9999 B3623 B3554; B9999 B4682 B4568; B9999 B4671 B4568; B9999

```
B4091-R B3838 B3747
*003* 017; B9999 B5094 B4977 B4740
*004* 017; B9999 B5083 B4977 B4740
*005* 017; A999 A384
*006* 017; S- 6A; R01725 D00 D09 S- 6A; A999 A157-R
*007* 017; D01 F48; A999 A157-R
*008* 017; A999 A419
<02>
*001* 017; H0124-R; P0088-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073
*002* 017; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
      R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83; H0022
      H0011; H0124-R; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073; P1150 ;
      P1285 ; P1296
*003* 017; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;
      H0011-R; P0088-R; H0124-R; M9999 M2073; L9999 L2391; L9999 L2073;
      P1150
*004* 017; H0124-R; P0500 F- 7A; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073
*005* 017; ND04; K9745-R; Q9999 Q9018; N9999 N6111 N6097; K9892; K9449;
      B9999 B3623 B3554; B9999 B4682 B4568; B9999 B4671 B4568; B9999
     B4091-R B3838 B3747
*006* 017; A999 A384
*007* 017; S- 6A; R01725 D00 D09 S- 6A; A999 A157-R
*008* 017; D01 F48; A999 A157-R
*009* 017; A999 A419
*001* 017; F12; H0124-R; L9999 L2391; L9999 L2073; M9999 M2073
*002* 017; ND04; K9745-R; Q9999 Q9018; N9999 N6111 N6097; K9892; K9449;
      B9999 B3623 B3554; B9999 B4682 B4568; B9999 B4671 B4568; B9999
     B4091-R B3838 B3747
*003* 017; B9999 B5083 B4977 B4740
*004* 017; A999 A384
*005* 017; S- 6A; R01725 D00 D09 S- 6A; A999 A157-R
*006* 017; D01 F48; A999 A157-R
```

007 017; A999 A419

Derwent Registry Numbers: 1725-U

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116498

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

C 0 8 L 83/07	(51)Int.Cl. ⁵	!	識別記号	庁内整理番号	FI		技術表示箇所
C 0 8 L 9/02 LBB 8218-4 J 23/08 LB Z 7107-4 J 23/16 LCY 7107-4 J 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く (21)出願番号 特願平4-292003 (71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号 (72)発明者 上嶋 敬千葉県松戸市三矢小台 2 一 6 一 8 (72)発明者 岡村 成東京都町田市金井 1 一 3 一 22 (72)発明者 渡辺 昇神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦							
23/08 LBZ 7107-4 3 23/16 LCY 7107-4 3 審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く (21)出願番号 特願平4-292003 (71)出願人 (71)出願人 (71)出願人 (72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台 2-6-8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1-3-22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦	-			_			
23/16	C 0 8 L	9/02	LBB	8218-4 J			
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く (21)出願番号 特願平4-292003 (71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6番 1 号 (72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台 2 - 6 - 8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1 - 3 - 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦		23/08	LBZ	710 7 — 4 J			
(21)出願番号 特願平4-292003 (71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 (72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台2-6-8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井1-3-22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦		23/16	LCY	7107-4 J			
日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内 2 丁目 6番 1号 (72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台 2 ー 6 ー 8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1 ー 3 ー 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 ー 3 (72)発明者 瀬谷 広旦					審査請求	未請求	: 請求項の数3(全14頁) 最終頁に続く
(22)出願日 平成 4年(1992)10月 6日 東京都千代田区丸の内 2丁目 6番 1号 (72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台 2 - 6 - 8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1 - 3 - 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 - 3 (72)発明者 瀬谷 広旦	(21)出願番号	<u>.</u>	特顯平4-292003		(71)	出願人	000229117
(72)発明者 上嶋 敬 千葉県松戸市三矢小台 2 - 6 - 8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1 - 3 - 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 - 3 (72)発明者 瀬谷 広旦							日本ゼオン株式会社
千葉県松戸市三矢小台 2 - 6 - 8 (72)発明者 岡村 成 東京都町田市金井 1 - 3 - 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 - 3 (72)発明者 瀬谷 広旦	(22)出願日		平成 4年(1992)10)	月6日			東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(72)発明者 岡村 成東京都町田市金井 1 — 3 — 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 — 3 (72)発明者 瀬谷 広旦					(72)	発明者	上嶋 敬
東京都町田市金井 1 - 3 - 22 (72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614 - 3 (72)発明者 瀬谷 広旦							千葉県松戸市三矢小台2-6-8
(72)発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦					(72)	発明者	岡村 成
神奈川県横浜市旭区川島町1614-3 (72)発明者 瀬谷 広旦							東京都町田市金井1-3-22
(72)発明者 類谷 広旦					(72)	発明者	渡辺 昇
							神奈川県横浜市旭区川島町1614-3
神奈川県川崎市幸区戸手本町 2 -181					(72)	発明者	瀬谷 広旦
							神奈川県川崎市幸区戸手本町2-181

(54)【発明の名称】 ゴム組成物およびそれからなるコネクターシール、接点用ゴム部材

(修正有) (57)【要約】

【目的】 加工性に優れるとともに加硫物の耐熱性、耐 油性、強度に優れ、コネクターシール、接点用ゴム部材 として有用なゴム組成物を提供する。

【構成】 a)式:RaSiO(4-a)/2

(式中、Rは置換または非置換の炭化水素基を表す。 a は0くa < 4の数) で表されるシリコーンゴムであって 置換基尺のうち0.02~15モル%がピニル基である ようなシリコーンゴム98~2重量%、b) アクリルゴ ム、エチレンープロピレン系共重合ゴム、エチレンーア クリレート共重合ゴム、ニトリル基含有高飽和ゴム、フ ッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム2~98重 量%、からなるゴム混合物100重量部に対し、パラフ ィン系プロセス油1~40重量部および加硫剤を配合し てなるゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 化1で表されるシリコーンゴムであって置換基Rのうち0.02~15モル%がビニル基であるようなシリコーンゴム98~2重量%、

b) アクリルゴム、エチレンープロピレン系共重合ゴム、エチレンーアクリレート共重合ゴム、ニトリル基含有高飽和ゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム2~98重量%、からなるゴム混合物100重量部に対し、パラフィン系プロセス油1~40重量部および加硫剤を配合してなるゴム組成物。

【化1】

(式中、Rは置換または非置換が別化水素基を表す。 a は0 < a < 4 の数)

【請求項2】請求項1のゴム組成物を加熱、成形してなるコネクターシール。

【請求項3】請求項1のゴム組成物を加熱、成形してなる接点用ゴム部材。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は各種ゴムとシリコーンゴムとからなる、耐熱性、耐油性、強度、加工性に優れるゴム組成物およびそれからなるコネクターシール、接点用ゴム部材に関する。

[0002]

【従来の技術】従来よりシリコーンゴムの耐熱性、耐候 性に加えて強度を向上する目的で、種々のゴムとのブレ ント物が検討されてきた。しかし、これらのブレンド物 は相溶性に乏しく均一なプレンド物を得ることが困難で あり、そのためこれらブレンド物を加硫してもその特性 が充分に発揮されない。近年、自動車の排気ガス対策に 伴い、エンジン周りのゴム部品がより高温に曝されるよ うになり、エンジンルーム内で数多く使用されているコ ネクター、スイッチなどの接点に使用されているゴム部 材に対しても高度の耐熱性が要求されるようになった。 また、コネクターは雌、雄コネクターを嵌合させる為、 シール材と雄コネクターとの摩擦が少ないこと、および シール材がコネクター接続部の金属表面を汚染しないこ とが要求されている。従来からこのようなシール材とし てシリコーンゴムが使用されてきたが、耐熱性、低摩擦 性に優れるものの、リード線や接点の金属表面を汚染し 接点不良を起こすことが問題となってきた。更に近年エ ンジンルーム内が狭くなってきたため、これらゴム部材 がオイルミストに接触する可能性が高くなり、耐油性の 改良も要求されてきている。このためゴム材料や配合す る油の組合せについて種々検討がなされてきた。 (特開 昭55-135186、特開昭64-90280)

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らはこれらの 検討の中で、アクリルゴム、エチレンープロピレン系共 重合ゴム、エチレンーアクリレート共重合ゴム、ニトリル基含有高飽和ゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとシリコーンゴムとの混合物に、パラフィン系プロセス油および加硫剤を配合してなるゴム組成物は、相溶性、加工性に優れ、加硫物の耐油性、耐熱性、強度、金属に対する非汚染性に優れることを見いだし、本発明を完成するに到った。本発明の目的は、加硫物の耐油性、耐熱性、強度に優れ、金属を汚染しないゴム組成物およびそれからなるコネクターシール、接点用ゴム部材を提供することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記の目的は、シリコーンゴム98~2重量%と、アクリルゴム、エチレンープロピレン系共重合ゴム、エチレンーアクリレート共重合ゴム、ニトリル基含有高飽和ゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴム2~98重量%とからなるゴム混合物100重量部に対し、パラフィン系プロセス油1~40重量部および加硫剤を配合してなるゴム組成物によって達成される。

【0005】本発明で使用されるシリコーンゴムは、置換炭化水素基を有するシロキサンの繰り返しからなり、 平均組成式化1で表される。

[0006]

【化1】 (式中、Rは置換または非置換の炭化水素基を表す。 a は 0 < a < 4 の数)

【0007】式中のRの例としては、メチル基、エチル 基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル 基、トリル基等のアリール基、ビニル基、アルケニル 基、ならびにこれら炭化水素基の炭素原子に結合してい る水素原子の一部がハロゲン、シアノ基などで置換され た基、およびアルキル基の水素原子の少なくとも1個が メルカプト基で置換された基等が挙げられる。本発明で はこのRのうち0.02~15モル%はビニル基である ことが必要である。これ以外の範囲では加硫物の強度、 伸びの低下が著しい。このシリコーンゴムの重合度は、 400~10000、好ましくは1000~8000で ある。400未満では強度が不充分であり、10000 を超えると均一に混合するのが困難になる。また、この シリコーンゴムの分子鎖末端が、水酸基、アルコキシ 基、トリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メ チルフェニルビニルシリル基、メチルジフェニルシリル 基等で置換されていてもよい。

【0008】本発明で使用されるアクリルゴムとしては、アクリル酸アルキルエステル単量体および/またはアクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体30~99.9重量%、架橋性単量体0.1~10重量%およびこれらと共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体0~70重量%の組成範囲のものが一般的である。アクリル酸アルキルエステル単量体は、好ましくは炭素数1~8のアルキル基を有するものであり、その例としては、メ

チルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等が挙げられる。また、アクリル酸アルコキシアルキルエステル単量体は、好ましくは炭素数1~4のアルコキシ基を有する炭素数1~4のアルキル基を持つものであり、その例としては、メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、プトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0009】これらのアクリルゴムの架橋性単量体も特に限定されるものではなく、架橋点として活性塩素基、エポキシ基、不飽和基、カルボキシ基等を持つ単量体が挙げられる。又、上記単量体と共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体は、ゴム組成物の要求物性に応じて用いられる任意成分であり、その例としては、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、αースチレン、アクリルアミド、塩化ビニル、塩化ビニリデン等が挙げられる。

【0010】本発明で使用されるエチレンープロピレン 系共重合体は、エチレンとプロピレン(両者の割合は重量比で90:10ないし20:80)および所望により さらに非共役ジエンの各単量体からなる共重合ゴムである。この非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、エチリデンノルボルネン、1,4-ヘキサジエン等が挙げられる。これらの使用量としては、得られる共重合ゴムのヨウ素価として3~35に相当する量が好ましい。

【0011】本発明で使用されるエチレンーアクリレート共重合ゴムの代表的なものは、デュポン社のVAMA Cとして知られており、エチレン、メチルアクリレート、架橋用単量体を共重合したものである。

【0012】本発明で使用されるニトリル基含有高飽和 ゴムは、アクリロニトリルーブタジエン共重合体のブタ ジエン単位部分を水素化したもの、アクリロニトリルー ブタジエンーエチレン性不飽和モノマー共重合体および そのブタジエン単位部分を水素化したもので、そのヨウ 素価は120以下である。本発明のニトリル基含有高飽 和ゴムを構成するエチレン性不飽和モノマーとしてはア クリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸など の不飽和カルボン酸;アクリル酸メチル、アクリル酸ブ チル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル 酸ジーnープチル、イタコン酸ジーnープチルのような 前記カルボン酸のアルキルエステル:メトキシアクリレ ート、エトキシエチルアクリレート、メトキシエトキシ エチルアクリレートのような前記不飽和カルボン酸のア ルコキシアルキルエステル; α および β ーシアノエチル Pクリレート、 α , β および γ ーシアノプロピルアクリ レート、シアノブチルアクリレート、シアノオクチルア クリレートのようなシアノアルキル基を有するアクリレ ート;2ーヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシ プロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキル基を有 するアクリレート;アクリルアミド、メタクリルアミド、Nーメチロール (メタ) アクリルアミド、N, N'ージメチロール (メタ) アクリルアミド、Nーエトキシメチル (メタ) アクリルアミドのようなNー置換 (メタ) アクリルアミドなどが含まれる。これらの単量体以外に、該不飽和単量体の一部を、本発明の主旨が損なわれない範囲でスチレン、ビニルピリジン等のビニル系単量体や、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4ーヘキサジエンのような非共役ジエンで置換してもよい。

【0013】本発明で使用されるニトリル基含有高飽和ゴムは、具体的にはブタジエンーアクリロニトリル共重合ゴムを水素化したもの、ブタジエンーメチルアクリレートーアクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエンーアクリル酸ーアクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエンーイタコン酸ジーnーブチルーアクリロニトリル共重合ゴムおよびこれらを水素化したものなどが例示される。該共重合ゴム中の結合不飽和ニトリル量は、通常5~60重量%、好ましくは10~50重量%である。

【0014】本発明で使用するフッ素ゴムとしては、フッ化ビニリデン系ゴム、フルオロシリコーンゴム、テトラフルオロエチレンープロピレン系ゴム、フルオロフォスファゼン系ゴム、テトラフルオロエチレンパーフルオロビニルエーテル系ゴム等が例として挙げられる。

【0015】上記シリコーンゴムと、アクリルゴム、エチレンープロピレン系共重合ゴム、エチレンーアクリレート共重合ゴム、ニトリル基含有高飽和ゴム、フッ素ゴムから選ばれる少なくとも1種のゴムとの混合割合は、両者の合計量に基づき、前者が98~2重量%、好ましくは80~20重量%、後者が2~98重量%、好ましくは20~80重量%の割合である。この範囲外ではそれぞれの持つ性能のバランスがとれず、耐熱性、耐油性に優れたゴム組成物を提供することができない。

【0016】本発明では両ゴム成分の相溶性、分散性を向上するため、パラフィン系プロセス油を配合することが特徴である。ナフテン系、芳香族系のプロセス油では、シリコーンゴム成分の方に優先的に分配され、シリコーンゴムの粘度を低下させるため、他のゴムと混合した場合に均一な分散状態が得られない。このプロセス油の添加量は、ゴム混合物100重量部に対し1~40重量部である。

【0017】本発明のゴム組成物は、更に加硫剤を配合する。加硫剤の種類は特に限定されず、硫黄系加硫剤、有機過酸化物が使用できる。その添加量は、ゴム混合物100重量部に対し0.1~5重量部、好ましくは0.2~3重量部である。硫黄系加硫剤としては、硫黄及びテトラメチルチウラムジスルフィドのような硫黄供与性化合物が挙げられる。また有機過酸化物の具体例としては、2,5-ジメチルー2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)へキシンー3、2,2-ビス(t-ブチルパーオ

キシ) - p - ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオ キサイド、ベンゾイルパーオキサイドなどである。

【0018】本発明のゴム組成物には必要に応じて補強性充填剤であるシリカ、カーボンブラック等を添加することができる。シリカは、乾式シリカ、湿式シリカのいずれでもよいが、比表面積が50m²/g以上のものが好ましい。これらのシリカは、そのまま用いても、またオルガノクロロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノポリシロキサン、ヘキサオルガノジシラザン等の有機珪素化合物で表面処理したものでもよい。また、上記以外の、ゴムで通常使用される配合剤を添加することができる。加工助剤、可塑剤、滑剤、スコーチ防止剤、老化防止剤等である。

【0019】本発明のゴム組成物の調製法は特に制約は なく、一般的な混合法でよい。上記ゴムの混練機への添 加方法、添加順序には特に制限はない。 ゴム成分 a と b と配合剤を同時に添加する方法、ゴム成分ごとに調製し た配合物を添加する方法、あらかじめどちらかの成分と 配合剤とを混練しておいてから他の成分と配合剤を添加 する方法などがある。本発明のゴム組成物の混練は、ミ キシングロール等の開放型混練機、ブラベンダーミキサ ー、バンバリーミキサー等の密閉型混練機、単軸押出 機、二軸押出機等の連続型混練機等で行うことができ る。調製温度は室温から300℃の範囲が好ましい。 【0020】本発明のゴム組成物は、通常のプレス加 硫、スチーム加硫、インジェクション加硫等の方法によ り加硫される。加硫条件は、温度が通常100~250 °C、圧力が5~2000Kg/cm²、時間が5秒~1 0時間(後架橋を含む)の範囲である。

[0021]

【発明の効果】本発明のゴム組成物においては、パラフィン系プロセス油の添加により、従来の方法では均一な混合物を調製することが難しいとされていたシリコーンゴムと二重結合含有量の低い各種ゴムとの相溶性が改良され、それぞれのゴムの特徴を損なわずに加硫後の耐油性、耐熱性、強度のパランスに優れ、金属を汚染しないゴム組成物を得ることができる。したがって、本発明のゴム組成物は、コネクターシール、ケースシール、ワイ

ヤーシールなどの各種シール材、金属と接触する接点用 ゴム部材等の用途に有用である。

[0022]

【実施例】以下、実施例について本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の部及び%は、とくに断わりのない限り重量基準である。実施例中のシリコーンゴムは以下のような素状のものを用いた。

[0023]

		ピニル基(モル	(8) 平均重合度
シリコーンコ・ム	(1)	0.10	6000
とりコーンコーム	(II)	0.05	4 3 0 0
シリコーンコ・ム	(111)	0	4000
シリコーンコーム	(IV)	1. 1	6500
シリコーンコ・ム	(V)	3. 5	6500
とりコーンコ	(VI)	16.0	6500

各シザンシンゴ公組成物の調製は、(I) ~ (多 9 9) のシリコーンゴム100重量部に対し、表面をヘキサメチルジシラザン処理した表面積200m²/gのヒュームドシリカ30重量部を、バンバリーミキサーで均一になるまで混合して調製した。

【0024】(実施例1)表1の配合処方に従って、シリコーンゴム組成物、ゴム成分bの各種市販ゴムおよび各配合剤を、50℃の6インチロールでロール間隙2mm、回転数24rpm/min、回転比1.4の条件で目視で均一になるまで混練した。得られたゴム配合物を170℃、20分間プレス加硫し、厚さ2mmのゴムシートを得た。JISK-6301に準じて、このゴム加硫物の常態物性および耐寒性を測定した。その結果を表2に示す。一方、得られたゴム配合物中のゴム分散粒子径を電子顕微鏡により測定し、平均粒子径を計算した。また、混練時にゴム配合物がロールに完全に巻き付くまでの時間および均一な配合物が得られるまでの時間も測定し、加工性の目安として併せて示した。

[0025]

【表1】

本海明例 10 **—** 10 Ø 本海明例9 7 5 本発明例8 Ŋ 本発明例 50 **ص** ب Ŋ 本発明例 6 Ŋ 本部明例 80 Ø ı 本発明例 20 8 0 ı 1 1 1 ì 本知明例 3 20 8 0 - 1 1 oi. 本籍明例 20 1. 2 20 本知明例 2 75 **水器化ニトリルゴム★6** パラフィン珠オイルギワ シッコーンゴム組成物(1) アクリルゴムー2 アクリルゴムー1 有機過酸化物-1 シリコーンゴム組成物 エチレンーアクリレートコーム トリアリルイソシアメレート 微粉末シリカ ステアリン酸 ファ素ゴム 1-4">7" 979 EPDM

【0026】*1 エスプレン505 作友化学 *9 * $_{\alpha}$, $_{\alpha}$ $^{\circ}$ $_{\alpha}$ $_{\alpha}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$

社製

ロピルベンゼン

【表2】

*2 アフラス150P

RV2560

旭硝子社製

[0027]

*3 VAMAC B-124

デュポン社製

*5 AR101

日信化学社製 日本合成ゴム社製

*6 ZETPOL2020

日本ゼオン社製

*7 PW-90

出光興産社製 パラフ

ィン系プロセス油

*8 湿式シリカ 平均粒子径16μ、比表面積240

 m^2/g

	本知明例	本知明例	本密明例3	本発明例	本発明例 5	本発明的	本発明例7	本知明例 P	本幾明例	本発明的
お工庫ルーロ									9	
者付きまでの所要時間(分)	0.5	1.0	1.0	1.0	0.5	0.4	0.0	0	r.	•
均一になるまでの時間(分)	1.0	1.0	1.0	1.5				† c		* c
常散物性)	•		•		
引娶強度 (Kg/cm²)	111	86	9	8	9 1	185	124	ا ا ا	001	0
(米) (米)	390	340	330	340	350	450				0
分散性					1)))	1		0 7 4
分散粒径(4)		1 8	12	1 0	10	4			•	•
射寒性) 	+	ľ	7) -	₫'
版化温度(で)	<-55	148	-50	-48	-46	77-	ا ت ت	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \	\ rc rc	ر ا ا ا
								 	•)

【0028】(実施例2)実施例1と同様にして表3の配合処方に従いゴム配合物を調製した。得られた配合物を用い、実施例1と同様にして各物性、平均粒子径を測定した。結果を表4に示す。

【0029】 【表3】

	比較例 1	比較例	比較例3	比較例	比較例 5	比較的	比較例	比較级 8	比較例	比較的
	7.5	20	8 0	8 0	8 0	25	50	75	7.5	, ,
シリコーシゴム組成物(11)	ı	ı	ı	1	1	ļ	1	1) I	C.
?	25	ı	1	1	1		,	1	1	2
*		8 0	1	ı	1	ı	t	ı	ı	ı
X	I	1	20	ı	ı	t	l	1	ı	1
*		ı	ì	20	1	i ——	ı	ı	ı	ŀ
*	1	1	ı	ı	20	I	ì	ŀ	1	
水紫化ニトリルゴム*6	1	1	1	!	I	7.5	20	52	2	Ω C
	1	ı	ı	ı	1	0.5	45	,	1	ı
	1	ł	1	1	1	-	-		-	_
	2 13	20	20	20	2 0	2 5	2 2	23	ſ	. c
	1. 2	1. 2	2.0	1.0	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5	
	ı	ເດ	1	2	Ø	1	ı	ı	1	4
	1	I	2	1	ı	ı	ł	1	1	j
	-	-	ſ	1	1	1	I	ļ	0 8	ı

[0030]

【表4】

	比較 <i>例</i> 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	元数の	比較 <i>倒</i> 6	比較多 7	比較 <u>多</u> 8	比較例	上表盘 10
ロール加工性										
巻付きまでの所要時間(分)	15	2 1	12	1 5	15	80	7	വ	9	9
4均一になるまでの時間(分)	80	15	4	9	ເດ	4	က	က	4	Ø
常颇物性										
引張強度 (Kg/cm²)	8 2	8 9	45	5 9	6 1	124	7.5	7.7	154	8 0
(%)	250	210	180	210	240	420	540	300	410	300
5 <u>分散性</u> ·										
4分散粒径(4)	09	80	50	7 5	7 0	25	65	4 0	65	3 5
耐寒性										
。 版化温度(C)	<-55	-39	-40	-41	-38	-40	-47	<-55	<-55	-52
ta.										

【0031】(実施例3) 表 はホーナンで、 a 成分、 b 成分、パラフィン系オイルの種類を変えて各ゴム配合物を調製した。実施例1と同様にしてロール加工性、各物性を測定した。耐油性は、JISNo. 3オイルに1

50℃、70時間の条件で浸漬後の膨潤度で表示した。

結果を表6に示した。

[0032]

【表 5 】

		本発明例 1.1	本発明例 12	本知明例	本発明的	本発明例 15	本発明例16	比較69	上数金	上数图	
B	シリコーンゴム組成物(1)	2.0	50	50	5.0	50	50		1	100	
- 1	シソコーンゴム組成物(111)	1	ı	1	ı	ı	ı	5 0	1	ı	
	水素化ニトリルゴム *6	5 0	50	5.0	1	ı	ı	50	100	1	_
.p	大塚化ートリルゴム 米1	0	ı	ı	09	ı	ı	ı	1	i	
	耐寒ニトリルゴム 米1	-	ı	ı	ı	20	ı	ı	1	I	
I	水素化ニトリルゴム *1		1	1	l	i	50	ı	ı	1	
₹	スツフィン米オイルー1 米		ı	ı	D.	5	5	Ω	5	5	1
₹	パラフィンボオイルー2 *1	හ ත	ı	ı	ı	l	ı	1	1	ı	
국	パラフィン米オイルー3 *1	4 -	ю	ì	ı	ı	1	1	1	ı	
Į	パラフィン系オイルー4 本1	5 ا	ı	က	ı	ı	1	ı	ı	ı	
¥	ステアリン酸	7	1	П	1	-	-		1	1	+
в	数数末シリカ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	2 2	2 2	2 2	2 2	2 5	2 2	2 2	25	2	
雹	有機過酸化物 一1 米9	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	

【0033】*10 AN/BD/2-エチルヘキシル %の共重合体の水素化物、ヨウ素価16
アクリレート=30/35/45重量%共重合体の水素 *13 PW-32 出光興産社製パラフィン系プロ化物、ヨウ素価12
*11 AN/BD/ブチルアクリレート/メトキシエ *14 PW-150 同上チルアクリレート=45/10/30/15重量%の共 *15 PW-380 同上重合体 【0034】

【表 6】

-9-

*12 AN/BD/アクリル酸=29/67/4重量

	本発明例 1.1	本発明例 12	本発明例 13	本発明例 14	本発明例 15	本発明例 16	比較例 11	比較例 12	比較级 13
ロール加工性									
巻付きまでの所要時間(分)	0.5	0.4	0.5	0.5	0.8	0.4	വ	က	0.5
ち ちーになるまでの時間(分)	0.9	1.1	1.1	1.2	1.5	1. 2	13	1 4	1.0
京戲物性									
引張強度 (Kg/cm²)	126	119	122	122	1 2 0	1 1 9	46	270	8
(%) (%)	410	400	380	400	400	4 1 0	180	550	570
影潤度 (%)	25	26	24	2 3	22	26	5 1	5 0	4 1
路化温度 ('C)	<-50	<-50	<-50	<-50	<-50 -50	<-50	-40	<-55	- 5 5

【0035】(実施例4)表7に示すように、a成分として種々のシリコーンゴム組成物を用い、パラフィン系オイルと可塑剤を用いて、8種類の配合物を調製した。常態物性の他、190℃、70時間の条件で耐熱試験を行った。また、コネクターシール用途で要求される、電

線被覆材や電線(銅線)に対する各種ゴム組成物の影響 を相対比較した。以上の結果を表8に示した。各測定方 法は以下のとうりである。

【0036】 【表7】

			本発明例 17	本発明例 18	本発明例 19	本発明例 20	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例
	シリコーンゴム組成物(I)		1	ı	50	50	1	ł	50	50	1
	シリコーンゴム組成物(IV)		50	i	ı	ł	ŀ	ı	1	1	ı
Ø	シリコ-ンコ・ム祖 成物 (V)		1	50	ı	ı	ı	ţ	ı	ı	ı
	シリコーシコ 14組成物 (VI)		ı	ì	ì	ı	20	ı	ı	ı	ı
	シリコーンコ"ム組成物 (VII)		ı	1	1	ı	i	50	ı	ı	ŀ
	31. KE 5 0 4 2	*16	_	ı	i	1 -	I	ı	J	ı	100
۵	木素化ニトリルゴム	9*	50	50	5.0	50	50	50	50	5.0	ı
	パラフィン祭オイルー1	*	5	5	1 0	വ	ರ	D		ı	1
	チオコールTP-759	*17	1	ı	i	ı	1	ı	വ	ı	1
	チオコールTP-85	* 18	ţ	1	-	ı	I	1	i	ιĊ	ı
¥	ステアリン酸			1	1	1	1	1		-	ı
	(数数末シリカ		2 2	25	25	2 2	2 2	2 2	2	25	1
9	A-172	* 1 9	1	ı	ı	-	ı	ı	i	I	1
	有機過酸化物一1		1.5	1.5	1.5	J	1.5	1.5	1 . ប	1.5	1
型	有機過酸化物-2	% 50	I	ı	ı	J	ı	l	ı	ı	2.0
	硫黄		ı	l	ı	1.5	1	ı	ı	1	ł
	亜鉛華		I	ı	ı	5.0	ı	ı	ı	ı	ı
	ノクセラーCZ	*21	ı	ı	I	1.5	ı	ı	ı	1	J

【0037】*16 信越シリコーン社製シリコーンゴー・*18 ジプトキシエトキシエチルエーデル系可塑剤

ム オイルブリードタイプ

チオコール社製

*17 ポリエーテルエステル系可塑剤 チオコール社 製 *19 日本バルカー社製シランカップリング剤

*20 C-8 信越シリコーン社製 2,5-ジメチ

ルー2, 5-ジ (t-プチルパーオキシ) ヘキサン (2 5%)

*21 N-シクロヘキシル-2-ペンゾチアジルスルフェンアミド 大内新興社製

【0038】A)ポリエチレン製電線被覆材の着色およ び導線の汚染性

- 1. ポリエチレン製の被覆材を持つ電線を4 c mに切断し、片端の2 c mは被覆材を除去する。
- 2. 各ゴム組成物は厚さ 2 mmの加硫シートとし、2 mm角に裁断して3 g 秤量する。
- 3. 30mlのガラス製広口びんに、1の電線と2のゴムを入れ、アルミ箔2枚で覆った上から栓で密閉する。
- 4. この広口びんを150℃のオーブンに入れ、70時間加熱する。

5. オーブンから取り出し、銅線の被覆材の着色と、銅線表面の汚染状態を観察する。

【0039】B) 塩化ビニル製電線被覆材の膨潤性

- 1. 塩化ビニル製の被覆材を持つ電線を4 c mに切断する。
- 2. A) 2 と同様に裁断したゴム片を 3 g 用意する。
- 3. 30mlのガラス製広口びんに、1の電線と2のゴムを入れ、アルミ箔2枚で覆った上から栓で密閉する。
- 4. この広口びんを150℃のオーブンに入れ、70時間加熱する。
- 5. オープンから取り出し、被覆材の膨潤状態を観察する。

[0040]

【表8】

	本発明例 17	本発明例 18	本発明例 19	本発明例 20	比較例 14	比較例 15	比較例 1 6	比較例	比較例 18
ロール加工性 一番付きまでの所要時間(分)	0.3	0.2	0.2	0.5	>20	7	9	9	0.8
均一になるまでの時間(分)	1.0	1.0	1.0	0.9	> 2 0	တ	12	1 1	1.5
温度物件 引張強度(Kg/cm²)	130	124	1 1 5	115	픯	4 5	7.5	135	9 2
伸び (%)	410	430	330	280		190	320	340	510
硬度 (JIS-A)	8 9	8 9	65	•		64	99	99	4 5
耐熱者化試験 150°C、70時間 引張強度変化率(%)	6	-10	- 15	-10	识	- 35	-29	-28	-10
伸び変化率 (%)	- 16	- 15	-16	-12		-41	138	-32	- 18
硬度変化(ボイント)	ჯ +	+2	+ 2	+		ဗ +	+ 5	9+	+ 4
分散性 分散粒径(μ)	ಣ	വ	ເດ	4	ĸ	4 5	30	30	ı
<u>耐寒性</u> 脆化温度 ('C)	<-50	<-50	- 48	<-50		<-41	-40	< - 5	<-55
* リエチルン製電線被覆材の着色	兼	#	#	嶽	#E	∌	無色	黄色	福色
銅線の汚染性	兼	無	兼	হা		兼	#	#	K
塩化ビニル製電線被覆材の膨潤	兼	兼	#	無		ঽ	¥	ĸ	#
			::::						

【0041】表2,4,6,8からわかるように、本発明のゴム組成物はゴム成分どうしの分散性が良く、加工性に優れているほか加硫物の強度が格段に向上する。ま

た、電線の被覆材料や銅線に対して悪影響を及ぼさない ので、電気部品中で使用されるゴム材料、特にコネクタ ーシール、接点用ゴム部材に適している。

フロントページの続き

 (51) Int. Cl. 5
 識別記号
 庁內整理番号
 F I
 技術表示箇所

 C O 8 L 27/12
 L G E 9166-4 J 33/06
 L J A 7921-4 J